

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-192925
(P2003-192925A)

(43) 公開日 平成15年 7 月 9 日 (2003. 7. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 101/00	Z B P	C 0 8 L 101/00	Z B P 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E X	C 0 8 J 5/00	C E X 4 J 0 0 2
	C E Z		C E Z 4 J 2 0 0
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
3/32		3/32	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-121890 (P2002-121890)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号
(22) 出願日	平成14年 4 月24日 (2002. 4. 24)	(72) 発明者	山田 心一郎 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ ー株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-316361 (P2001-316361)	(72) 発明者	藤平 裕子 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ ー株式会社内
(32) 優先日	平成13年10月15日 (2001. 10. 15)	(74) 代理人	100077012 弁理士 岩谷 龍
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 生分解性を有する難燃性複合組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課 題】 本発明は、廃棄時の自然環境への悪影響が少なく、生分解性と難燃性と機械的強度を有する組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 一または複数種の生分解性を有する有機高分子化合物と、難燃系添加剤と、前記生分解性を有する有機高分子化合物の加水分解抑制剤とを含有することを特徴とする組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一または複数種の生分解性を有する有機高分子化合物と、難燃系添加剤と、前記生分解性を有する有機高分子化合物の加水分解抑制剤とを含有することを特徴とする組成物。

【請求項 2】 生分解性を有する有機高分子化合物が、多糖類、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリビニルアルコールもしくはポリアルキレングリコール、または前記化合物の少なくともいずれか一つを含む共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 脂肪族ポリエステルが、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリヒドキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリエチレンスクシネート、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレンアジベート、ポリリンゴ酸もしくは微生物合成ポリエステル、または前記化合物の少なくともいずれか一つを含む共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】 難燃系添加剤が、水酸化物系化合物、リン系化合物およびシリカ系化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】 難燃系添加剤が、純度 99.5% 以上の水酸化物系化合物であることを特徴とする請求項 4 記載の組成物。

【請求項 6】 難燃系添加剤が、BET 比表面積 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の粒子状の水酸化物系化合物であることを特徴とする請求項 4 記載の組成物。

【請求項 7】 難燃系添加剤が、平均粒子径 $100 \mu\text{m}$ 以下の粒子状の水酸化物系化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 8】 難燃系添加剤が、二酸化ケイ素の含有率が 50% 以上のシリカ系化合物であることを特徴とする請求項 4 記載の組成物。

【請求項 9】 難燃系添加剤が、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ 以下の粒子状のシリカ系化合物であることを特徴とする請求項 4 記載の組成物。

【請求項 10】 加水分解抑制剤が、カルボジイミド化合物、イソシアネート化合物およびオキソゾリン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 11】 一または複数種の生分解性を有する有機高分子化合物と、難燃系添加剤と、前記生分解性を有する有機高分子化合物の加水分解抑制剤とを複合することを特徴とする請求項 1 記載の組成物の製造方法。

【請求項 12】 請求項 1 記載の組成物からなる成形品。

【請求項 13】 電気製品の筐体であることを特徴とする請求項 12 に記載の成形品。

【請求項 14】 請求項 1 に記載の組成物からなる部品を構成要素とする電気製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性が付与され、且つ自然環境に廃棄された場合に生分解することで環境に対する悪影響を軽減できる組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、各種の合成樹脂材料が開発、提供され、種々の産業分野における使用量は年々増加し、多種多様の合成樹脂が年間 1000 万トン近く生産されるようになった。その結果として、合成樹脂廃棄物の量も増大し、その処理が大きな社会問題となっている。廃棄された樹脂をそのまま焼却処理することは、有害ガスが発生したり、大きな燃焼熱により焼却炉の損傷を起したりすることがあり、環境へ大きな負荷を与えることとなっている。

【0003】 従来知られている廃棄樹脂の処理方法としては、例えば熱分解や化学分解により廃棄樹脂を低分子化したものを焼却したり、埋め立てたりする方法がある。しかし、焼却処理は二酸化炭素の排出を伴うために、地球温暖化を招くおそれがある。また、焼却樹脂中に硫黄、窒素またはハロゲンなどが含有されている場合には、焼却処理することは有害排出ガスによる大気汚染の一因になる。一方、樹脂を埋め立てる場合、現在、用いられているほとんどの樹脂は、長期間分解されずにそのままの状態に残存するため、土壌汚染の原因になる。そこで、このような問題に対し、近年、生分解性樹脂が開発され、実用化されつつある。生分解性樹脂は、微生物などにより生化学的に二酸化炭素および水などに分解されるので、自然環境へ廃棄された場合においても容易に分解して低分子量化し、環境に対して無害な化合物に変化する。そのため、生分解性樹脂を使用することによって、廃棄に伴う地球環境に対する悪影響を低減させることができる。このような理由から、生分解性樹脂が着目され、今までに日用雑貨品、衛生用品または遊戯用品などを主とした使い捨て製品に対して実用化が進められている。

【0004】 上記のように、従来の生分解性樹脂は、自然環境への安全性は確保されるが、樹脂を実際に使用する際の安全性の一つとして要求の高まっている難燃性については、既存の生分解性樹脂は十分なものではない。とくに電気製品については、筐体などを生分解性樹脂で形成し、回収後の処理を容易にしたいという要望はあるものの、電気製品の筐体として使用するためには、日本工業規格 (JIS) や UL (Underwriter Laboratories) 規格に定められている難燃規格を満たす必要があり、既存の生分解性樹脂では前記難燃規格に対応できていない。また、生分解性樹脂を例えば電気製品、電子機器等の筐体などの実用品に応用する場合は、上記難燃性と共に保存特性 (恒温恒湿条件での耐久性) が要求される。例えば、小形のオーディオ商品では、30℃、相対

湿度80%の条件で3〜7年は強度などの物性が維持されることが必要である。

【0005】従来、生分解性樹脂に対し実用的な成形品に適した物性を持たせるため、さまざまな検討が行われている。例えば、生分解性ポリマーの代表例である脂肪族ポリエステル樹脂に対し、無機フィラーの添加、結晶核剤の添加による結晶化速度の向上、ガラス転移点が低いゴム的な性質を示す生分解性樹脂とのブレンド等、またはこのようなプラスチックを用いた成形物に関して、既にいくつかの特許出願がなされている（特開平3-290461号公報、特開平4-146952号公報、特開平4-325526号公報等）。しかし、これらの成形物は、特に、フィルムや包装材料として用いられており、難燃性または機械的強度などの物性については、十分なものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、廃棄時の自然環境への悪影響が少なく、生分解性と難燃性と機械的強度を有する組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題は、生分解性樹脂に対して、難燃系添加剤と生分解性樹脂の加水分解抑制剤を加えることで解決することができることを知見した。難燃系添加剤としてはハロゲン系の難燃化剤が挙げられるが、ハロゲン系の難燃化剤を樹脂に含めると、かかる樹脂の焼却処理時にハロゲンガスが発生し、かかるハロゲンガスを人体に無害なものにするには複雑な処理を必要とするから、好適な例とはいえない。

【0008】そこで、発明者等は、環境に配慮された難燃系添加剤として、①水酸化物系化合物、②リン酸アンモニウム系化合物、③シリカ系化合物に着目した。①水酸化物系化合物は、樹脂が燃焼する際に発生する熱をこれらの材料が吸熱して分解すると同時に水を生じ、吸熱作用と水の発生により難燃性を発現するものである。②リン酸アンモニウム系化合物は、燃焼時に分解してポリメタリン酸を生成し、その脱水作用の結果、新しく生成する炭素被膜の形成による酸素遮断によって難燃効果を発揮する。③シリカ系化合物は、樹脂に対する無機フィラーの効果により、樹脂に難燃性を与える。生分解性樹脂と上記①〜③の難燃系添加剤とを配合させることで樹脂の難燃化は実現する。

【0009】さらに、本発明者らは、生分解性樹脂と上記①〜③の難燃系添加剤とを含有する前記複合樹脂の機械的強度の向上について検討した結果、該複合樹脂にさらに生分解性樹脂の加水分解抑制剤を加えることにより、前記複合樹脂中の生分解性樹脂の加水分解速度が遅延され、そのゆえに、前記複合樹脂の機械的強度が今までよりも長期間保持されるという知見を得た。以上のよ

うに、本発明者らは、生分解性樹脂、難燃系添加剤、加水分解抑制剤の三元系にすることで、新規であって、生分解性、難燃性、機械的強度を兼ね備えた理想的な樹脂を創製するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、（１）一または複数種の生分解性を有する有機高分子化合物と、難燃系添加剤と、前記生分解性を有する有機高分子化合物の加水分解抑制剤とを含有することを特徴とする組成物、

（２）生分解性を有する有機高分子化合物が、多糖類、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリビニルアルコールもしくはポリアルキレングリコール、または前記化合物の少なくともいずれか一つを含む共重合体であることを特徴とする前記（１）記載の組成物、（３）脂肪族ポリエステルが、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリヒドキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリエチレンスクシネート、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレンアジベート、ポリリンゴ酸もしくは微生物合成ポリエステル、または前記化合物の少なくともいずれか一つを含む共重合体であることを特徴とする前記（１）記載の組成物、に関する。

【0011】また、本発明は、（４）難燃系添加剤が、水酸化物系化合物、リン系化合物およびシリカ系化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物であることを特徴とする前記（１）記載の組成物、（５）難燃系添加剤が、純度99.5%以上の水酸化物系化合物であることを特徴とする前記（４）記載の組成物、（６）難燃系添加剤が、BET比表面積5.0m²/g以下の粒子状の水酸化物系化合物であることを特徴とする前記（４）記載の組成物、（７）難燃系添加剤が、平均粒子径100μm以下の粒子状の水酸化物系化合物であることを特徴とする前記（４）記載の組成物、（８）難燃系添加剤が、二酸化ケイ素の含有率が50%以上のシリカ系化合物であることを特徴とする前記（４）記載の組成物、（９）難燃系添加剤が、平均粒径50μm以下の粒子状のシリカ系化合物であることを特徴とする前記（４）記載の組成物、に関する。

【0012】また、本発明は、（１０）加水分解抑制剤が、カルボジイミド化合物、イソシアネート化合物およびオキソゾリン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物であることを特徴とする前記（１）記載の組成物、（１１）一または複数種の生分解性を有する有機高分子化合物と、難燃系添加剤と、前記生分解性を有する有機高分子化合物の加水分解抑制剤とを複合することを特徴とする前記（１）記載の組成物の製造方法、（１２）前記（１）記載の組成物からなる成形品、（１３）電気製品の筐体であることを特徴とする前記（１２）に記載の成形品、（１４）前記（１）に記載の組成物からなる部品を構成要素とする電気製品、に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】次に本発明の組成物について、その構成成分と製造方法について以下に述べる。本発明で用いる生分解性を有する有機高分子化合物（以下、「生分解性高分子化合物」という）としては、使用後は自然界において微生物が関与して低分子化合物、最終的に水と二酸化炭素に分解する化合物（生分解性プラスチック研究会、ISO/TC-207/SC3）であれば、特に制限はない。生分解性高分子化合物としては、生分解性樹脂が好ましい。生分解性樹脂としては、具体的には、生分解性を有する、例えば、多糖類、ペプチド、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリビニルアルコール、ポリアミドもしくはポリアルキレングリコール等のいずれか、または前記化合物の少なくともいずれかの一つを含む共重合体などが挙げられる。中でも、脂肪族ポリエステルが混合性や量産性に優れていることから、本発明で用いる生分解性高分子化合物として好ましい。前記脂肪族ポリエステルとしては、ポリ-L-乳酸（PLLA）、L-乳酸とD-乳酸とのランダム共重合体等のポリ乳酸、またはそれらの誘導体がより好ましい。もちろんその他のポリエステルに分類される、例えばポリカプロラクトン、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリエチレンスクシネート、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリリンゴ酸、ポリグリコール酸、ポリコハク酸エステル、ポリシュウ酸エステル、ポリジグリコール酸ブチレン、ポリジオキサノン、微生物合成ポリエステルなども使用可能である。ここで、微生物合成ポリエステルとしては、3-ヒドロキシブチレート（3HB）、3-ヒドロキシバリレート（3HV）、またはその共重合体などが挙げられる。

【0014】また、上記多糖類としては、セルロース、デンプン、キトサン、デキストランもしくはそれら誘導体のいずれか、またはそれら一つを含む共重合体を挙げることができる。上記ペプチドとしては、コラーゲン、カゼイン、フィブリン、ゼラチン等が挙げられる。上記ポリアミドとしては、例えばナイロン4、ナイロン2/ナイロン6共重合体等が挙げられる。

【0015】さらに、低分子量では生分解性があるが、高分子量では生分解性の低い有機高分子化合物であっても、上記に例示した生分解性高分子化合物とのグラフト共重合などにより生分解性が得られるようになるものであれば、本発明においてこれを用いることができる。そのような高分子量では生分解性の低い有機高分子化合物として、具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリアクリル酸誘導体、ポリプロピレン、ポリウレタンなどが挙げられる。また、これらの樹脂の分子量や末端基については、機械的な強度が得られれば、特に制限はない。

【0016】本発明で用いられる生分解性高分子化合物は、公知の方法に従って製造することができる。例えば、生分解性ポリエステルは、①ラクチド法、②多価アルコールと多塩基酸との重縮合、または③分子内に水酸

基とカルボキシル基とを有するヒドロキシカルボン酸の分子間重縮合などの方法により製造することができる。

【0017】本発明における難燃系添加物においては、使用できる化合物に特に制限はない。前記難燃系添加物としては、例えば、各種のホウ酸系難燃化合物、リン系難燃化合物、無機系難燃化合物、チッソ系難燃化合物、ハロゲン系難燃化合物、有機系難燃化合物、コロイド系難燃化合物等が挙げられる。以下に示す難燃系添加物は、一種あるいは二種以上用いても構わない。

【0018】ホウ酸系難燃化合物としては、例えば、ホウ酸亜鉛水和物、メタホウ酸バリウム、ほう砂などのホウ酸を含有する化合物等が挙げられる。リン系難燃化合物としては、例えば、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸メラミン、赤燐、リン酸エステル、トリス（クロロエチル）ホスフェート、トリス（モノクロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロプロピル）ホスフェート、トリアリルフォスフェート、トリス（3-ヒドロキシプロピル）ホスフェート、トリス（トリプロモフェニル）ホスフェート、トリス-β-クロプロピルホスフェート、トリス（ジプロモフェニル）ホスフェート、トリス（トリプロモネオペンチル）ホスフェート、テトラキス（2-クロロエチル）エチレン・ジフォスフェート、ジメチルメチルフォスフェート、トリス（2-クロロエチル）オルトリン酸エステル、芳香族縮合リン酸エステル、含ハロゲン縮合有機リン酸エステル、エチレン・ビス・トリス（2-シアノエチル）ホスフォニウム・プロミド、ポリリン酸アンモニウム、β-クロロエチルアッシドフォスフェート、ブチルピロフォスフェート、ブチルアッシドフォスフェート、ブトキシエチルアッシドフォスフェート、2-エチルヘキシルアッシドフォスフェート、メラミンリン酸塩、含ハロゲンフォスホネート、またはフェニル・フォスフォン酸等のリンを含有する化合物が挙げられる。

【0019】無機系難燃化合物としては、例えば、硫酸亜鉛、硫酸水素カリウム、硫酸アルミニウム、硫酸アンチモン、硫酸エステル、硫酸カリウム、硫酸コバルト、硫酸水素ナトリウム、硫酸鉄、硫酸銅、硫酸ナトリウム、硫酸ニッケル、硫酸バリウム、硫酸マグネシウムなどの硫酸金属化合物、硫酸アンモニウムなどのアンモニウム系難燃化合物、フェロセンなどの酸化鉄系燃焼触媒、硝酸銅などの硝酸金属化合物、酸化チタンなどのチタンを含有する化合物、スルファミン酸グアニジンなどのグアニジン系化合物、その他、ジルコニウム系化合物、モリブデン系化合物、錫系化合物、炭酸カリウムなどの炭酸塩化合物、水酸化アルミニウム、または水酸化マグネシウム等の水酸化金属およびそれらの変性物が挙げられる。

【0020】チッソ系難燃化合物としては、例えば、トリアジン環を有するシアヌレート化合物等が挙げられる。ハロゲン系難燃化合物としては、例えば、塩素化バ

ラフィン、パークロシクロペンタデカン、ヘキサブromoベンゼン、デカブromoジフェニルオキシド、ビス(トリブromoフェノキシ)エタン、エチレンビス・ジブromoノルボルナンジカルボキシイミド、エチレンビス・テトラブromoフタルイミド、ジブromoエチル・ジブromoシクロヘキサン、ジブromoネオペンチルグリコール、2, 4, 6-トリブromoフェノール、トリブromoフェニルアリルエーテル、テトラブromo・ビスフェノールA誘導体、テトラブromo・ビスフェノールS誘導体、テトラデカブromo・ジフェノキシベンゼン、トリス(2, 3-ジブromoプロピル)-イソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、ポリ(ペンタブromoベンジルアクリレート)、トリブromoスチレン、トリブromoフェニルmaleinid、トリブromoネオペンチル・アルコール、テトラブromoジペンタエリスリトール、ペンタブromoベンジルアクリレート、ペンタブromoフェノール、ペンタブromoトルエン、ペンタブromoジフェニルオキシド、ヘキサブromoシクロデカン、ヘキサブromoジフェニルエーテル、オクタブromoフェノールエーテル、オクタジブromoジフェニルエーテル、オクタブromoジフェニルオキシド、マグネシウムヒドロキシド、ジブromoネオペンチルグリコールテトラカルボナート、ビス(トリブromoフェニル)フマルアミド、N-メチルヘキサブromoジフェニルアミン、臭化スチレン、またはジアリルクロレンデート等のハロゲンを含む難燃化合物が挙げられる。

【0021】有機系難燃化合物としては、例えば、無水クロレンド酸、無水フタル酸、ビスフェノールAを含む化合物、グリシジルエーテルなどのグリシジル化合物、ジエチレングリコール、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール、変性カルバミド、シリコンオイル、または二酸化ケイ素、低融点ガラス、オルガノシロキサン等のシリカ系化合物が挙げられる。コロイド系難燃化合物としては、例えば、従来から使用されている難燃性を持つ水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの水酸化物、アルミン酸化カルシウム、2水和石膏、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ砂、カオリンクレーなどの水和物、硝酸ナトリウムなどの硝酸化合物、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、アンチモン化合物、ドーソナイト、またはプロゴバイト等の難燃性化合物のコロイド等が挙げられる。

【0022】本発明における難燃系添加物は、なかでも、例えば焼却処分の際に有毒ガスが発生するなど、廃棄の際に環境に負荷を与えないものが好ましい。そのような環境配慮の観点からは、本発明における難燃系添加物としては、①例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムもしくは水酸化カルシウムなどの水酸化物系化合物、②上述したようなリン系化合物、特にリン酸ア

ンモニウムもしくはポリリン酸アンモニウムなどのリン酸アンモニウム系化合物、③例えば、二酸化ケイ素、低融点ガラスもしくはオルガノシロキサン等のシリカ系化合物を使用することが望ましい。

【0023】前記本発明で用いる難燃系添加物として好適なシリカ系化合物としては、二酸化ケイ素の含有率が約50%以上であるシリカ系化合物がより好ましい。これは、シリカ系化合物が天然由来の鉱物から採取されることから、シリカ系化合物以外の物質(例えば、MgO、CaO、Fe₂O₃、Al₂O₃など)がある程度の含有されてしまう故である。ただし、難燃のための無機系フィラーとしての効果は、不純物により阻害されないことが好ましい。

【0024】前記本発明で用いる難燃系添加物として好適な水酸化物系化合物としては、その純度が約99.5%以上であるものがより好ましい。水酸化物系化合物の純度が高いほど、加水分解制御剤を組み合わせたときの保存安定性が向上するからである。水酸化物系化合物の純度は、公知の方法で測定することができる。例えば、水酸化物系化合物に含まれている不純物の含有量を公知の方法で測定し、全体量から前記不純物の含有量を減じれば、水酸化物系化合物の純度を得ることができる。より具体的には、例えば水酸化アルミニウムの場合、不純物としてはFe₂O₃、SiO₂、T-Na₂O、S-Na₂O等が挙げられる。Fe₂O₃の含有量は炭酸ナトリウム-ホウ酸液に融解後、O-フェナントロリン吸光度法(JIS H 1901)により求められる。SiO₂の含有量は炭酸ナトリウム-ホウ酸液に融解後、モリブデン青吸光度法(JIS H 1901)により求められる。T-Na₂Oの含有量は硫酸に融解後、フレイム光度測定法で、S-Na₂Oは温水抽出後、フレイム光度測定法で求められる。上記により求められた含有量を水酸化アルミニウムの重量より減じることにより水酸化物の純度を得ることができる。もちろん99.5%以上の純度があれば、異なる複数種の難燃系水酸化物系化合物を組み合わせ用いることができる。

【0025】本発明で用いる難燃系添加物の形状は特に限定されないが、粒状であることが好ましい。その粒子径は、難燃系添加物の種類に応じて適宜選択することができる。例えば、難燃系添加物がSiO₂やガラスなどのシリカ系化合物の場合、レーザー回折法により求められる平均粒径が約50μm以下であることが好ましい。なお、この場合において粒度分布は問わない。また、難燃系添加物がAl(OH)₃、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂などの水酸化物系化合物の場合、レーザー回折法により求められる平均粒子径が約100μm以下であることが好ましい。なお、この場合において粒度分布は問わない。成形プロセスにおける射出成形性や混練時の分散性の観点から、平均粒子径は上記範囲が好ましく、上記範囲の中でもより小さい方がより好ましい。なお、もちろん組成物への充填率を高めるために平均粒子径の異なる複数種の難燃系

添加剤を組み合わせて用いることができる。

【0026】さらに、難燃系添加物が $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの水酸化物系化合物の場合は、窒素ガス吸着法により求められるBET比表面積が約 $5 \cdot 0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の粒子を用いることが好ましい。もちろん組成物への充填率を高めるためにBET比表面積の異なる複数種の難燃系水酸化物系化合物を組み合わせて用いることができる。成形性の観点から、BET比表面積は上記範囲が好ましく、上記範囲の中でもより小さい方がより好ましい。

【0027】本発明における難燃系添加物の添加量は、本発明にかかる組成物の機械的な強度が確保できる範囲で任意に定めることが可能である。具体的な添加量としては、難燃系添加物が $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの水酸化物系化合物の場合は、約5～50重量%程度、好ましくは約7、5～45重量%程度、さらに好ましくは約10～40重量%程度である。難燃系添加物が $(\text{N}_n\text{H}_{4n+1})_3(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{(n+2)}$ （ n は自然数）などの（ポリ）リン酸アンモニウム系化合物の場合は、約1～25重量%程度、好ましくは約2～20重量%程度、さらに好ましくは約3～15重量%程度である。難燃系添加物が SiO_2 やガラスなどのシリカ系化合物の場合は、約5～40重量%程度、好ましくは約10～35重量%程度、さらに好ましくは約15～30重量%程度である。

【0028】本発明で用いる加水分解抑制剤は、生分解性高分子化合物の加水分解を抑制する添加剤としては、特に限定されない。例えば、前記加水分解抑制剤としては、生分解性高分子化合物中の活性水素と反応性を有する化合物が挙げられる。前記化合物を加えることで、生分解性高分子化合物中の活性水素量が低減し、活性水素が触媒的に生分解性高分子鎖を加水分解することを防ぐことができる。ここで、活性水素とは、酸素、窒素等と水素との結合（N-H結合やO-H結合）における水素のことであり、かかる水素は炭素と水素の結合（C-H結合）における水素に比べて反応性が高い。より具体的には、生分解性高分子化合物中の例えばカルボキシル基： $-\text{COOH}$ 、水酸基： $-\text{OH}$ 、アミノ基： $-\text{NH}_2$ 、またはアミド結合： $-\text{NHCO}-$ 等における水素が挙げられる。

【0029】前記生分解性高分子化合物中の活性水素と反応性を有する化合物としては、カルボジイミド化合物、イソシアネート化合物、オキソゾリン系化合物が適用可能である。特にカルボジイミド化合物が生分解性高分子化合物と熔融混練でき、少量の添加で加水分解性をより抑制するために好ましい。前記カルボジイミド化合物は分子中に一個以上のカルボジイミド基を有する化合物であり、ポリカルボジイミド化合物をも含む。前記カルボジイミド化合物の製造方法としては、例えば、触媒として、例えば、O、O-ジメチル-O-（3-メチル-4-ニトロフェニル）ホスホロチオエート、O、O

-ジメチル-O-（3-メチル-4-（メチルチオ）フェニル）ホスホロチオエート、O、O-ジエチル-O-2-イソプロピル-6-メチルピリミジン-4-イルホスホロチオエート等の有機リン系化合物、または、例えばロジウム錯体、チタン錯体、タングステン錯体、パラジウム錯体等などの有機金属化合物を用い、各種ポリマ-イソシアネートを約70℃以上の温度で、無溶媒または不活性溶媒（たとえば、ヘキサン、ベンゼン、ジオキサン、クロロホルム等）中で脱炭酸重縮合により製造するという方法を挙げることができる。

【0030】このカルボジイミド化合物に含まれるモノカルボジイミド化合物としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ナフチルカルボジイミドなどを例示することができ、これらの中でも、特に工業的に入手が容易であるジシクロヘキシルカルボジイミドやジイソプロピルカルボジイミドが好ましい。

【0031】上記生分解性高分子化合物中の活性水素と反応性を有する化合物であるイソシアネート化合物としては、例えば2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2，2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3，3'-ジメチル-4，4'-ビフェニレンジイソシアネート、3，3'-ジメトキシ-4，4'-ビフェニレンジイソシアネート、3，3'-ジクロロ-4，4'-ビフェニレンジイソシアネート、1，5-ナフタレンジイソシアネート、1，5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1，3-シクロヘキシルレンジイソシアネート、1，4-シクロヘキシルレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートまたは3，3'-ジメチル-4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

【0032】上記イソシアネート化合物は、公知の方法で容易に製造することができ、また市販品を適宜使用することができる。市販のポリイソシアネート化合物としては、コロネート（日本ポリウレタン製；水添ジフェニルメタンジイソシアネート）またはミリオネート（日本ポリウレタン製）等の芳香族イソシアネートアダクト体が適用可能である。なかでも、本発明にかかる組成物を

溶融混練で製造する場合は、液状より固形物、例えばイソシアネート基をマスク剤（多価脂肪族アルコール、芳香族ポリオール等）でブロックしたポリイソシアネート化合物の使用が好ましい。

【0033】上記生分解性高分子化合物中の活性水素と反応性を有する化合物であるオキサゾリン系化合物としては、例えば、2, 2'-o-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、または2, 2'-ジフェニレンビス(2-オキサゾリン)等が挙げられる。

【0034】本発明で用いる加水分解抑制剤の種類または添加量により、生分解速度、ひいては本発明にかかる組成物の機械的強度を調整することができるので、目的とする製品に応じ、配合する加水分解抑制剤の種類および配合量を決定すればよい。具体的には、加水分解抑制剤の添加量は、約5重量%以下であることが好ましい。また、前記加水分解抑制剤は、上記化合物を単独で使用してもよいし、二種以上を併用して使用してもかまわない。

【0035】本発明にかかる組成物の製造方法は特に限定されず、公知の方法を用いてよい。前記製造方法としては、生分解性を有する有機高分子化合物に、上述した難燃系添加剤および加水分解抑制剤を溶融混練することにより製造する方法が好適な例として挙げられる。前記溶融混練による製造方法としては、生分解性を有する有機高分子化合物を溶融する前または溶融する時、難燃系添加剤および加水分解抑制剤を添加し、混合することにより行われる。このとき、難燃系添加剤および加水分解抑制剤は同時に添加してもよいし、個別に添加してもよい。また、個別に添加する場合は、いずれを先に添加してもよい。また、生分解性を有する有機高分子化合物を溶融後、難燃系添加剤または加水分解抑制剤のいずれかを添加し、混合したのち、得られた組成物を再び溶融し、加水分解抑制剤または難燃系添加剤のいずれか残りの成分を添加し、混合するという方法も挙げられる。

【0036】本発明にかかる組成物は、本発明の目的を損なわない限りにおいて、公知の他の添加剤が含有されていてもよい。前記公知の他の添加剤としては、補強材、無機または有機フィラー、酸化防止剤、熱安定剤、

紫外線吸収剤等の他、滑剤、ワックス類、着色剤、結晶化促進剤、デンプンのような分解性を有する有機物等が挙げられる。これらは、単独で用いても、複数を組み合わせで用いてもかまわない。

【0037】前記補強材としては、例えばガラスマイクロビーズ、炭素繊維、チョーク、例えばノボキュライト(novoculite)のような石英、アスベスト、長石、雲母、タルク、ウォラストナイトのようなケイ酸塩、カオリン等が挙げられる。また、無機フィラーとしては例えば炭素、二酸化珪素の他、アルミナ、シリカ、マグネシア、またはフェライト等の金属酸化微粒子、例えばタルク、マイカ、カオリン、ゼオライト等の珪酸塩類、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、またはフラーレン等の微粒子等が、また、有機フィラーとしては例えば、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、またはテフロン（登録商標）樹脂が挙げられる。中でも、炭素、二酸化珪素が好ましい。上記フィラーは1種または2種以上を混合して使用してもかまわない。

【0038】前記酸化防止剤としては、例えばフェノール系、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、またはキノリン系酸化防止剤等が挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール類、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のC₂₋₁₀アルキレンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、例えばトリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のジまたはトリオキシC₂₋₄アルキレンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、例えばグリセリントリス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のC₃₋₈アルカントリオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、例えばペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のC₄₋₈アルカンテトラオールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、例えばn-オクタデシル-3-(4', 5'-ジ-tert-ブチ

ルフェノール) プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノール) プロピオネート、ステアリル-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール) プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、*N*, *N'*-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシムアミド)、3, 9-ビス(2-*t*-ブチル-3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ

[5, 5] ウンデカン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、または1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール) ブタン等が挙げられる。

【0039】アミン系酸化防止剤としては、例えば、フェニル-1-*n*-ブチルアミン、フェニル-2-*n*-ブチルアミン、*N*, *N'*-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、または*N*-フェニル-*N'*-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミン等が挙げられる。

【0040】リン系酸化防止剤としては、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、4, 4'-*t*-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) ジトリデシルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、ビス(2-*t*-ブチルフェニル) フェニルホスファイト、トリス[2-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル] ホスファイト、トリス[2, 4-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル] ホスファイト、トリス(2-シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチル-4-フェニルフェニル) ホスファイト等のホスファイト化合物；トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルピニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルフェニル-*p*-アニシルホスフィン、*p*-アニルジフェニルホスフィン、*p*-トリルジフェニルホスフィン、ジ-*p*-アニルフェニルホスフィン、ジ-*p*-トリルフェニルホスフィン、トリ-*m*-アミノフェニルホスフィン、トリ-2, 4-ジメチルフェニルホスフィン、トリ-2, 4, 6-トリメチルフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリル

ホスフィン、トリ-*m*-トリルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィン、トリ-*o*-アニシルホスフィン、トリ-*p*-アニシルホスフィン、または1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ) ブタン等のホスフィン化合物等が挙げられる。

【0041】ヒドロキノン系酸化防止剤としては、例えば、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン等が挙げられ、キノリン系酸化防止剤としては、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン等が挙げられ、イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等が挙げられる。中でも、好ましい酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤(特に、ヒンダードフェノール類)、例えば、ポリオール-ポリ[(分岐C₃₋₆ アルキル基およびヒドロキシ基置換フェニル) プロピオネート] 等が挙げられる。また酸化防止剤は単独でまたは二種以上使用してもかまわない。

【0042】前記熱安定剤としては、例えばポリアミド、ポリ-β-アラニン共重合体、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、メラミン、シアノゲアニジン、メラミン-ホルムアルデヒド縮合体等の塩基性窒素含有化合物等の窒素含有化合物；有機カルボン酸金属塩(ステアリン酸カルシウム、1, 2-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等)、金属酸化物(酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム等)、金属水酸化物(水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等)、金属炭酸塩等のアルカリまたはアルカリ土類金属含有化合物；ゼオライト；またはハイドロタルサイト等が挙げられる。特に、アルカリまたはアルカリ土類金属含有化合物(特にマグネシウム化合物やカルシウム化合物等のアルカリ土類金属含有化合物)、ゼオライト、またはハイドロタルサイト等が好ましい。また熱安定剤は単独でまたは二種以上使用してもかまわない。

【0043】上記紫外線吸収剤としては、従来公知のベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、サリチレート系またはシュウ酸アニリド系等が挙げられる。例えば、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ) ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシメトキシ) ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシオクトキシ) ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシデシロキシ) ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシベンジロキシ) ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2, 2'-ジヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ) ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2, 2'-ジヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシメト

キシ) ベンゾフェノン] ーメタクリル酸メチル共重合体、または「2, 2' -ジヒドロキシー 4- (メタクリロイルオキシオクトキシベンゾフェノン) ーメタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。また紫外線吸収剤は単独でまたは二種以上使用してもかまわない。

【0044】前記滑剤としては、例えば、流動パラフィン等の石油系潤滑油；ハロゲン化炭化水素、ジエステル油、シリコン油、フッ素シリコン等の合成潤滑油；各種変性シリコン油（エポキシ変性、アミノ変性、アルキル変性、ポリエーテル変性等）；ポリオキシアルキレングリコール等の有機化合物とシリコンとの共重合体等のシリコン系潤滑性物質；シリコン共重合体；フルオロアルキル化合物等の各種フッ素系界面活性剤；トリフルオロ塩化メチレン低重合体等のフッ素系潤滑物質；パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等のワックス類；高級脂肪酸アルコール、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸塩、または二硫化モリブデン等が挙げられる。これらの中でも、特に、シリコン共重合体（樹脂にシリコンをブロックやグラフトにより重合させたもの）の使用が好ましい。シリコン共重合体としては、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリニトリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリブチラル系樹脂、メラミン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂またはポリビニルエーテル系樹脂等に、シリコンをブロックまたはグラフト重合させたものであればよく、シリコングラフト共重合体を用いるのが好ましい。これらの潤滑物質は、1種でもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0045】上記ワックス類としては、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィンワックス、フィッシュートロブッシュワックス、ミクロクリスタリンワックス、モントンワックス、脂肪酸アミド系ワックス、高級脂肪酸アルコール系ワックス、高級脂肪酸系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、カルナウバワックス、ライスワックス等が挙げられる。これらのワックス類は単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせ併用されてもよい。

【0046】前記着色剤としては、無機顔料、有機顔料または染料等が挙げられる。無機顔料としては、例えばクロム系顔料、カドミウム系顔料、鉄系顔料、コバルト系顔料、群青、または紺青等が挙げられる。また、有機顔料や染料の具体的な例としては、例えばカーボンブラック；例えばフタロシアニン銅のようなフタロシアニン顔料；例えばキナクリドンマゼンタ、キナクリドンレッドのようなキナクリドン顔料；例えばハンザイエロー、ジスアゾイエロー、パーマネントイエロー、パーマネントレッド、ナフトールレッドのようなアゾ顔料；例えばスピリットブラック S B、ニグロシンベース、オイルブ

ラック BW のようなニグロシン染料、オイルブルー、またはアルカリブルー等が挙げられる。また着色剤は単独でまたは二種以上使用してもかまわない。

【0047】前記結晶化促進剤としては、例えば、p-tert-ブチル安息香酸ナトリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム等の有機酸塩類；例えば炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク等の無機塩類；例えば酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン等の金属酸化物等が挙げられる。これらの結晶化促進剤は、1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0048】本発明にかかる組成物に対し、公知の処理を行ってもよい。たとえば、本発明にかかる組成物中の生分解性高分子化合物の加水分解を抑制するために、本発明にかかる組成物に対し、活性エネルギー線を照射させてもよい。前記活性エネルギー線源としては、例えば電磁波、電子線または粒子線およびこれらの組み合わせが挙げられる。電磁波としては、紫外線 (UV)、エックス線等が挙げられ、粒子線としては、陽子、中性子等の素粒子の線が挙げられる。中でも特に、電子加速器の使用による電子線照射が好ましい。

【0049】上記した活性エネルギー線は、公知の装置を用いて照射することができる。例えば、UV照射装置、電子加速器等が挙げられる。照射線量および照射強度としては、本発明にかかる組成物において、効果的に生分解性高分子化合物の加水分解を遅延する範囲であれば、とくに限定されない。例えば、電子線の場合、加速電圧が、約 100～5000 kV 程度が好ましく、照射線量としては、約 1 kGy 程度以上であることが好ましい。

【0050】本発明にかかる組成物は、種々の用途に適用可能である。例えば、本発明にかかる組成物を用いて、例えばラジオ、マイク、TV、キーボード、携帯型音楽再生機、パソコン等の電気製品の筐体などの成形物が得られる。また、前記成形物は、電気製品の筐体だけでなく、梱包材などの他の用途にも使用できる。前記成形物の成形方法としては、例えば、フィルム成形、押出成形または射出成形等が挙げられ、中でも特に射出成形が好ましい。より具体的には、押出成形は、常法に従い、例えば単軸押出機、多軸押出機、タンデム押出機等の公知の押出成形機を用いて行うことができる。また、射出成形は、常法に従い、例えばインラインスクリュ式射出成形機、多層射出成形機、二頭式射出成形機等の公知の射出成形機にて行うことができる。

【0051】

【実施例】以下に、本発明の実施例を比較例と比較しながら詳細に述べるが、本発明はこれに限定されないことは言うまでもない。

【実施例 1～8、比較例 1】

(試料の調整) 生分解性樹脂(A)としては、ポリ乳酸に属するレイシア(H100J、三井化学株式会社製)を用い、各種難燃系添加剤(B)と加水分解抑制剤(C)については試薬をそのまま用いた。A、B、Cの混合には熔融混練法を用いた。混練条件としては、混練機としてミニマックスミックスルーダ(東洋精機株式会社製)を使用し、ノズル温度を170～175℃、トルクを4～6kg、滞留*

* 時間を3秒以内とし、混練により添加を施した。得られた樹脂複合体は粉碎した後に、170℃で300kg/cm²のプレスをし、厚さ1.0mmの板材に成型した後、12.7mm×127mmに切り出し、試験片とした。

【0052】以下に実施例と比較例のために作製した試料の組成一覧(組成;重量部)を示す。

【表1】

	生分解性樹脂	難燃系添加剤	加水分解抑制剤
実施例 1	ポリ乳酸 ; 83	A1(OH) ₃ ; 15	ジシクロヘキシル カルボジイミド ; 2
実施例 2	ポリ乳酸 ; 68	A1(OH) ₃ ; 30	ジシクロヘキシル カルボジイミド ; 2
実施例 3	ポリ乳酸 ; 83	Mg(OH) ₂ ; 15	ジシクロヘキシル カルボジイミド ; 2
実施例 4	ポリ乳酸 ; 68	Mg(OH) ₂ ; 30	ジシクロヘキシル カルボジイミド ; 2
実施例 5	ポリ乳酸 ; 88	(NH ₄) ₂ (P ₂ O ₅) _n (n=12) ; 10	ジシクロヘキシル カルボジイミド ; 2
実施例 6	ポリ乳酸 ; 78	(NH ₄) ₂ (P ₂ O ₅) _n (n=12) ; 20	ジシクロヘキシル カルボジイミド ; 2
実施例 7	ポリ乳酸 ; 78	SiO ₂ ; 20	ジシクロヘキシル カルボジイミド ; 2
実施例 8	ポリ乳酸 ; 78	低融点ガラス ; 20	ジシクロヘキシル カルボジイミド ; 2
比較例 1	ポリ乳酸 ; 100	—	—

表中、nは整数を表す。

【0053】(燃焼試験) 燃焼試験は上記試験片を用いて、UL-94HBに準じて行った。その方法を以下に述べる。各試料はその一端から25.4mmと102mmの二箇所、試験片を横切って線を引いた。そして25.4mmの線から遠い方の端で試料を保持し、その縦軸は水平にし、横軸は45度傾斜させた。金網は試料の下に水平に保持し、試料の下端と金網の間隔は9.5mmとし、試料の支持されていない端と金網の縁は同じ線上にあるようにした。バーナーを試料から離れた位置におき、点火し、青い炎の高さが25mmになるように調整した。炎はまずガスの供給とバーナーの空気口を調節して、高さが25mmの先の黄色く青い炎が出るようにし、その後空気の量を増していき、先の

黄色が消えるようにした。炎の高さを再度、測定し、25mmにあわせた。炎は試料を保持しない端の下端にあてた。その時、バーナー管の中心軸は、水平に対して約45度傾斜させ、試料の縦軸の下縁と同じ垂直面にあるものとした。試料の前端が約6mmの深さまで、バーナーの位置を動かさずに30秒間炎をあてて、炎を試料から遠ざけた。もし炎が30秒間あてないうちに、試料が25.4mmの標識線まで燃えるときは、炎が25.4mmの標識線に達したときに、節炎を中止することとした。炎を遠ざけた後も試料が燃え続けた時は、保持していない端から25.4mmの標識線から、保持していない102mmの標識線まで試料が燃える時間を計り、その燃焼速度を算出した。

【0054】以下に、実施例と比較例で得られた試験片に対する燃焼試験の結果を示す。

【表2】

	燃焼速度
実施例 1	102mmの標線手前で消火
実施例 2	102mmの標線手前で消火
実施例 3	102mmの標線手前で消火
実施例 4	102mmの標線手前で消火
実施例 5	102mmの標線手前で消火
実施例 6	102mmの標線手前で消火
実施例 7	57.4 (mm/分)
実施例 8	102mmの標線手前で消火
比較例 1	81.2 (mm/分)
参考	76.2 (mm/分)

なお、表中参考とは、UL-94HBの規格値を示す。

* 【0055】上表より、比較例 1 に比べて、実施例 1～8 の試料は、生分解性を有する組成物の難燃化が実現されている。そして、実施例 1～8 の試料の燃焼速度は、UL-94HB の規格を十分に満たすものである。

【0056】〔実施例 9～11、比較例 2〕以下に実施例と比較例のために作製した試料の組成一覧（組成；重量部）を示す。なお、試料の調整は上記と同一の方法で行った。

【0057】

【表3】

	生分解性樹脂	難燃系添加剤	加水分解制御剤
実施例 9	ポリ乳酸 ； 93	タルク ； 5	ジシクロヘキシル カルボジイミド； 2
実施例 10	ポリ乳酸 ； 83	タルク ； 15	ジシクロヘキシル カルボジイミド； 2
実施例 11	ポリ乳酸 ； 68	タルク ； 30	ジシクロヘキシル カルボジイミド； 2
比較例 2	ポリ乳酸 ； 98	—	ジシクロヘキシル カルボジイミド； 2

【0058】（燃焼試験～水平）水平燃焼試験は上記試験片を用いて、UL-94HBに準じて行った。その方法を以下に述べる。各試料はその一端から25.4mmと102mmの二箇所で、試料を横切って線を引いた。そして25.4mmの線から遠い方の端で試料を保持し、その縦軸は水平にし、横軸は45度傾斜させた。金網は試料の下に水平に保持し、試料の下端と金網の間隔は9.5mmとし、試料の支持されていない端と金網の縁は同じ線上にあるようにした。バーナーを試料から離れた位置におき、点火し、青い炎の高さが25mmになるように調整した。炎はまずガスの供給とバーナーの空気口を調節して、高さが25mmの先の黄色く青い炎が出るようにし、その後空気の量を増していき、先の黄色が消えるようにした。炎の高さを再度、測定し、25mmにあわせた。炎は試料を保持しない端の下端にあてた。その時、バーナー管の中心軸は、水平に対して約45度傾斜させ、試料の縦軸の下縁と同じ垂直面にあるものとした。試料の前端が約6mmの深さまで、バーナーの位置を動かさずに30秒間炎をあてて、炎を試料から遠ざけた。もし炎が30秒間あてないうちに、試料が25.4mmの標識線まで燃えるときは、炎が25.4mmの標識線に達したときに、節炎を中止することとした。炎を遠

ざけた後も試料が燃え続けた時は、保持していない端から25.4mmの標識線から、保持していない102mmの標識線まで試料が燃える時間を計り、その燃焼速度を算出した。そして、94HB認定材料、すなわち94HBと認定される材料は、（a）102mm手前で燃焼停止、および（b）76.2mm/分以下という2つの条件に適合しなければならない。

【0059】（燃焼試験～垂直）垂直燃焼試験は上記試験片を用いて、UL-94V0～2に準じて行った。その方法を以下に述べる。各試料を上端から6.4mmのところ縦軸を垂直にして、リング・スタンドのクランプで保持し、試料の下端から9.5mm下にバーナーの先端が、305mm下に乾燥した外科用脱脂綿の水平層がするようにする。水平層を作るためには、親指と人差し指で綿のかたまりから約12.7mmX25.4mmほどの小片をちぎり取り、指で薄く広げて50.8mm平方で、自然の厚さが6.4mmになるようにする。バーナーを試料から離れた位置におき、点火し、高さ19mmの青い炎が出るように調節する。炎はガスの供給量とバーナーの空気口を調節して、まず高さ19mmの先の黄色い青い炎が出るようにし、その後、空気の量を調整してゆき、先の黄色い炎がなくなるようにする。炎の高

さをもう一度測り、必要に応じて調節する。

【0060】試験炎を試験試料の下端の中心にあて、10秒間そのまま継続する。そして炎を少なくとも152mm離して、試料が炎を出して燃える時間を記録する。試料の炎が消えると、直ちに試験炎を再び試料の下端に当てる。そして10秒後に再び炎を離して、有炎および無炎の燃焼時間を記録する。目視による有炎と無炎を識別するのが難しいときは、外科用綿をその疑問箇所 contacts させる。綿が着火すれば有炎である。各接炎中に、試料から融解または有炎物質が滴下するときは、その接炎中にバーナーを45度の角度まで傾斜させ、さらにまた試料の12.7mmの面のいずれか一方からごく少し遠ざけて、バーナー管の中に材料が滴下するのを避けてもよい。もし試料から融解または有炎物質が滴下したり、試験中に燃え続けるときは、バーナーを手持ちにして、接炎中は試料の下端とバーナー管の先端との間に9.5mmの間隔を保持しなければならない。全ての融解材料の滴下は無視でき*

* るものとし、試料の中央に接炎しなければならない。

【0061】そして、94V-2認定材料、すなわち94V-2と認定される材料は下記の条件に適合しなければならない。

(a) 全ての試作は、毎回炎を当てた後、30秒以上炎を出して燃焼しないこと。

(b) 各組5枚の試料に合計10回の接炎を行い、炎を出して燃焼する時間の合計が250秒を超えないこと。

(c) すべての試料は、有炎または無炎の燃焼が支持クランプまで達しないこと。

(d) 試料が物質を滴下し、305mm下にある乾燥した外科用脱脂綿を着火することは許される。

(e) 全ての試料は第二回目に炎を遠ざけた後、60秒以上無炎の燃焼を続けないこと。

【0062】以下に、実施例9～11と比較例2で得られた試験片に対する上記燃焼試験の結果を示す。

【表4】

	水平燃焼試験	垂直燃焼試験
実施例 9	102mm の標線手前で消火	UL94-V2 ; ○
実施例 10	102mm の標線手前で消火	UL94-V2 ; ○
実施例 11	102mm の標線手前で消火	UL94-V2 ; ○
比較例 2	93.5mm/分	UL94-V2 ; ×

表中、「UL94-V2 ; ○」は、94V-2認定材料であることを示し、「UL94-V2 ; ×」は、94V-2認定材料でないことを示す。

【0063】上表より、比較例2に比べて、実施例9～11の試料は、生分解性を有する組成物の難燃化が実現されている。そして、実施例9～11の試料の燃焼速度は、UL-94HBの規格を十分に満たすものである。

そしてUL-94V2も十分に満たすものである。

【0064】(実施例12～19、比較例3)以下に実施例と比較例のために作製した試料の組成一覧(組成;重量部)を示す。なお、試料の調整は上記と同一の方法で行った。

【表5】

	生分解性樹脂	難燃系添加剤	加水分解制御剤
実施例 12	ポリ乳酸 ; 93	水酸化アルミニウム ; 5	ジシクロヘキシル カルボジイミド; 2
実施例 13	ポリ乳酸 ; 88	水酸化アルミニウム ; 10	ジシクロヘキシル カルボジイミド; 2
実施例 14	ポリ乳酸 ; 78	水酸化アルミニウム ; 20	ジシクロヘキシル カルボジイミド; 2
実施例 15	ポリ乳酸 ; 68	水酸化アルミニウム ; 30	ジシクロヘキシル カルボジイミド; 2
実施例 16	ポリ乳酸 ; 48	水酸化アルミニウム ; 50	ジシクロヘキシル カルボジイミド; 2
実施例 17	ポリ乳酸 ; 93	水酸化マグネシウム ; 5	ジシクロヘキシル カルボジイミド; 2
実施例 18	ポリ乳酸 ; 73	水酸化マグネシウム ; 25	ジシクロヘキシル カルボジイミド; 2
実施例 19	ポリ乳酸 ; 48	水酸化マグネシウム ; 50	ジシクロヘキシル カルボジイミド; 2
比較例 3	ポリ乳酸 ; 98	—	ジシクロヘキシル カルボジイミド; 2

【0065】以下に、実施例12～19と比較例3で得られた試験片に対して、上記と全く同じ方法で、水平燃焼試験および垂直燃焼試験を行った。その結果を下記表に示す。

【0066】

【表6】

	水平燃焼試験	垂直燃焼試験
実施例12	102mmの標線手前で消火	UL94-V2; ○
実施例13	102mmの標線手前で消火	UL94-V2; ○
実施例14	102mmの標線手前で消火	UL94-V2; ○
実施例15	102mmの標線手前で消火	UL94-V2; ○
実施例16	102mmの標線手前で消火	UL94-V2; ○
実施例17	102mmの標線手前で消火	UL94-V2; ○
実施例18	102mmの標線手前で消火	UL94-V2; ○
実施例19	102mmの標線手前で消火	UL94-V2; ○
比較例3	93.5mm/分	UL94-V2; ×

表中、「UL94-V2; ○」は、94V-2認定材料であることを*

* 示し、「UL94-V2; ×」は、94V-2認定材料でないことを示す。

【0067】上表より、比較例3に比べて、実施例12～19の試料は、生分解性を有する組成物の難燃化が実現されている。そして、実施例12～19の試料の燃焼速度は、UL-94HBの規格を十分に満たすものである。そしてUL-94V2も十分に満たすものである。

【0068】

【発明の効果】生分解性樹脂などの生分解性高分子化合物を含有する素材に対して、難燃系添加剤と、前記生分解性高分子化合物の加水分解抑制剤を添加することで、生分解性、難燃性、機械的強度を兼ね備えた組成物を実現できる。すなわち、本発明の組成物は、高い難燃性を有しつつも、廃棄時には生体や地球環境に対して、安全な成分、例えば、アルミナと水と二酸化炭素などに分解し、周辺環境や人体へ害を与えることはない。また、本発明にかかる組成物を電気製品の筐体や梱包材に使用することで、既存のそれと比較して十分な環境配慮が実現する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08K 5/16
5/49

識別記号

F I

C08K 5/16
5/49

テーマコード(参考)

// C O 8 L 101/16

C O 8 L 101/16

(72)発明者 森 浩之
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
一株式会社内
(72)発明者 野口 勉
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
一株式会社内

F ターム(参考) 4F071 AA29 AA43 AA54 AB05 AB18
AB25 AB26 AC12 AC15 AC19
AE07 AE22 AF47 AF52 AH04
AH15 BA01 BB05 BB06 BC01
BC04 BC07
4J002 AB001 BE021 CF181 CL001
DA056 DE076 DE086 DE146
DH036 DJ016 ER007 EU217
EWO46 FD136 FD207 GG02
GQ00
4J200 AA05 BA06 BA10 BA12 BA14
BA15 BA16 BA18 BA24 BA25
BA29 CA01 DA28 EA07 EA11
EA21